

(19)



Europäisches Patentamt
European Patent Office
Office européen des brevets

(11) Veröffentlichungsnummer:

**0 069 326
A1**

(12)

EUROPÄISCHE PATENTANMELDUNG

(21) Anmeldenummer: 82105744.5

(51) Int. Cl.³: **C 09 D 3/27**

(22) Anmeldetag: 29.06.82

C 09 D 7/12, C 09 D 5/02

(30) Priorität: 04.07.81 DE 3126463

(43) Veröffentlichungstag der Anmeldung:
12.01.83 Patentblatt 83/2

(84) Benannte Vertragsstaaten:
BE CH DE FR GB LI NL SE

(71) Anmelder: HOECHST AKTIENGESELLSCHAFT
Postfach 80 03 20
D-6230 Frankfurt/Main 80(DE)

(72) Erfinder: Winstel, Wolfgang
Rossertstrasse 8
D-6093 Flörsheim am Main(DE)

(54) **Wässrige Kunststoffdispersion, Verfahren zu ihrer Herstellung und aus der Kunststoffdispersion hergestelltes Anstrichmittel.**

(57) Eine wässrige Kunststoffdispersion auf der Basis eines Polymers mindestens einer olefinisch ungesättigten Verbindung, die eine geringe Menge eines Glycidylethers enthält, eignet sich zur Herstellung eines Anstrichmittels. Anstriche, die mit diesem Mittel hergestellt werden, sind durch eine verbesserte Naßhaftung ausgezeichnet. Das Polymer ist ein Homopolymer oder ein Copolymer, vorzugsweise eines Acrylsäureesters oder eines Methacrylsäureesters.

EP 0 069 326 A1

Wäßrige Kunststoffdispersion , Verfahren zu ihrer Herstellung und aus der Kunststoffdispersion hergestelltes Anstrichmittel

Die Erfindung bezieht sich auf eine wäßrige Kunststoffdispersion auf der Basis mindestens einer olefinisch ungesättigten Verbindung, ein Verfahren zur Herstellung dieser Kunststoffdispersion und ein aus der Kunststoffdispersion hergestelltes Anstrichmittel.

- Es ist bekannt, daß die Naßhaftung von Anstrichfilmen auf der Basis von wäßrigen Kunststoffdispersionen dadurch verbessert werden kann, daß man den Dispersionen bestimmte Additive zufügt. So wurde vorgeschlagen, bestimmte Salze von Acylestern der Hydroxymethanphosphonsäure als Additiv mit Emulgatorwirkung einzusetzen (vgl. deutsche Offenlegungsschrift 26 51 048 = US-Patentschrift 4 169 086). Ferner ist beschrieben, daß Polyglycidylamine mit mindestens zwei Glycidylgruppen oder deren Salze als Additive in wäßrigen Anstrichmitteln verwendet werden, wodurch man eine Verbesserung der Naßhaftung erreichen kann (vgl. europäische Patentveröffentlichung 9110).
- Aufgabe der Erfindung ist die Bereitstellung einer wäßrigen Kunststoffdispersion, die als filmbildendes Polymer ein Polymer mindestens einer olefinisch ungesättigten Verbindung enthält und ein Zusatzmittel, durch dessen Verwendung die Naßhaftung von Anstrichfilmen, die aus der Kunststoffdispersion hergestellt werden, verbessert wird.

Die Erfindung betrifft eine wäßrige Kunststoffdispersion auf Basis eines Polymers mindestens einer olefinisch ungesättigten Verbindung, dadurch gekennzeichnet, daß sie besteht aus

- a) 90 bis 99,8 Gewichtsprozent einer wäßrigen Dispersion eines Polymers mindestens einer olefinisch ungesättig-

- ten Verbindung, wobei die Dispersion einen üblichen Emulgator und ein übliches Dispergierhilfsmittel in üblicher Menge enthalten kann und einen Feststoffgehalt von 30 bis 60 Gewichtsprozent und eine minimale Filmbildetemperatur von Null bis +50°C aufweist, und
- 5 b) 0,2 bis 10 Gewichtsprozent eines Glycidylethers mit einem Epoxidwert von 0,1 bis 0,8.
- 10 Ferner betrifft die Erfindung ein Verfahren zur Herstellung einer wäßrigen Kunststoffdispersion auf der Basis eines Polymers mindestens einer olefinisch ungesättigten Verbindung, dadurch gekennzeichnet, daß
- 15 a) 90 bis 99,8 Gewichtsteile einer wäßrigen Dispersion eines Polymers mindestens einer olefinisch ungesättigten Verbindung, wobei die Dispersion einen üblichen Emulgator und ein übliches Dispergierhilfsmittel in üblicher Menge enthalten kann und einen Feststoffgehalt von 30 bis 60 Gewichtsprozent und eine minimale
- 20 Filmbildetemperatur von Null bis +50°C aufweist, und
- b) 0,2 bis 10 Gewichtsteile eines Glycidylethers mit einem Epoxidwert von 0,1 bis 0,8
- homogen miteinander vermischt werden.
- 25 Der Feststoffgehalt der wäßrigen Polymerdispersion (Komponente a) beträgt üblicherweise 30 bis 60 Gewichtsprozent, vorzugsweise 45 bis 55 Gewichtsprozent. Die minimale Filmbildetemperatur (MFT) der Dispersion liegt im Bereich von Null bis +50°C, vorzugsweise +10 bis
- 30 +35°C. Die Polymerdispersion bildet den Hauptbestandteil der erfindungsgemäßen Kunststoffdispersion, und zwar zu 90 bis 99,8 Gewichtsprozent, vorzugsweise 97 bis 99,5 Gewichtsprozent.
- 35 Grundlage der Polymerdispersion ist ein Polymer mindestens einer olefinisch ungesättigten Verbindung, insbesondere ein Polymer mindestens eines Alkylesters der

Acrylsäure oder der Methacrylsäure mit 1 bis 10, vorzugsweise 1 bis 8 Kohlenstoffatomen im Alkylrest. Besonders bevorzugt ist ein Copolymer aus einem Alkylester der Acrylsäure oder Methacrylsäure, dessen Alkylrest 1 bis 10 Kohlenstoffatome aufweist, und einem Comonomer der Formel (1)



ist, in der R ein Wasserstoffatom oder ein Methylrest ist und R¹ (a) ein Wasserstoffatom, (b) ein Halogenatom, vorzugsweise ein Chloratom, (c) einen Phenylrest, (d) eine Nitrilgruppe, (e) eine Carboxylgruppe oder Sulfogruppe, (f) einen Aminocarbonylrest, (g) einen Alkylcarboxyrest mit 2 bis 12, vorzugsweise 2 bis 10 Kohlenstoffatomen oder (h) einen Alkoxyrest mit 1 bis 4 Kohlenstoffatomen bedeutet.

Als Beispiele für solche Comonomere der Formel (1) seien genannt

- 20 (a) Olefine wie Ethylen,
- (b) Vinylhalogenide wie Vinylchlorid und Allylchlorid,
- (c) Vinylaromaten wie Styrol und Methylstyrol,
- (d) ungesättigte Nitrile wie Acrylnitril und Methacrylnitril,
- 25 (e) ungesättigte Monocarbonsäuren wie Acrylsäure und Methacrylsäure sowie Vinylsulfonsäure,
- (f) ungesättigte Carbonsäureamide wie Acrylsäureamid, N-Methylolacrylsäureamid, Methacrylsäureamid und N-Methylolmethacrylsäureamid,
- 30 (g) Vinylester von aliphatischen Carbonsäuren mit 2 bis 12, vorzugsweise 2 bis 10 Kohlenstoffatomen wie Vinylacetat, Vinylpropionat, Vinylbutyrat, Vinylpivalat, Vinylisononat, Vinyl Laurat und Vinyldecanat sowie Vinylester eines Gemisches von Monocarbonsäuren mit
- 35 9 bis 11 Kohlenstoffatomen,
- (h) Vinylether wie Vinylmethylether, Vinylethylether und Vinylbutylether.

Ein wesentliches Merkmal der Erfindung ist die Tatsache, daß die wäßrige Kunststoffdispersion einen Glycidylether (Komponente b) enthält, und zwar in einer Menge von 0,2 bis 10, vorzugsweise 0,5 bis 3 Gewichtsprozent (bezogen auf die Kunststoffdispersion). Der Glycidylether weist
5 einen Epoxidwert von 0,1 bis 0,8, vorzugsweise 0,2 bis 0,7 auf. (Der Epoxidwert drückt aus, wieviel Epoxidgruppen in 100 g des Harzes enthalten sind.) Der Glycidylether ist insbesondere ein Reaktionsprodukt aus Epichlorhydrin
10 und einem aliphatischen Alkohol mit 1, 2, 3 oder 4 Hydroxylgruppen; der Alkohol weist vorzugsweise selbst eine Epoxidgruppe auf. Geeignete Alkohole sind beispielsweise Glycid, 3-Methylolglycid (2,3-Epoxy-butan-1,4-diol) und Glycerin; die zugehörigen Glycidylether haben Epoxidwerte von 0,2,
15 0,5 und 0,65. Ferner eignen sich auch Glycidylether von Trimethylolpropan und von Pentaerythrit.

Die Polymerdispersion enthält gegebenenfalls übliche Emulgatoren, deren Menge im üblichen Rahmen liegt und
20 im allgemeinen 0,5 bis 20 Gewichtsprozent, vorzugsweise 3 bis 10 Gewichtsprozent (bezogen auf die Polymerdispersion) beträgt.

Geeignete Emulgatoren sind insbesondere anionische Emulgatoren, vorzugsweise Alkalisalze oder Ammoniumsalze von
25 Alkylsulfonsäuren, Arylsulfonsäuren oder Alkylarylsulfonsäuren sowie von den entsprechenden Schwefelsäuren, Phosphorsäuren oder Phosphonsäuren; diese Säurederivate enthalten gegebenenfalls zwischen der anionischen Gruppe und
30 dem jeweiligen Kohlenwasserstoffrest, der vorzugsweise 10 bis 18 Kohlenstoffatome aufweist, 5 bis 30 Ethylenoxideinheiten. Beispiele hierfür sind Natriumlaurylsulfat, Natriumoctylphenolglykoethersulfat, Natriumdodecylbenzolsulfonat, Natriumlauryldiglykolsulfat sowie das Ammonium-
35 salz von oxethyliertem und sulfatiertem Tri-t-butylphenol, t-Butylphenol oder Nonylphenol.

Geeignete Dispergierhilfsmittel (Netzmittel) sind insbesondere Salze, vorzugsweise Alkalisalze oder Ammoniumsalze, von Polyacrylsäure, Polymethacrylsäure, Polyvinylsulfonsäure oder Polyphosphorsäure, z.B. Natriumpolyacrylat, Natriumpolymethacrylat, Natriumpolyvinylsulfonat oder Natriumpolyphosphat.

Die erfindungsgemäße Kunststoffdispersion wird in einfacher Weise dadurch hergestellt, daß die einzelnen Komponenten in einem Mischgefäß, das eine gute Durchmischung gewährleistet, homogen miteinander vermischt werden, vorzugsweise durch Rühren. Dieses Vermischen wird üblicherweise bei einer Temperatur von 15 bis 30°C durchgeführt. Als Mischgefäß dient vorzugsweise ein Rührgefäß; die Rührgeschwindigkeit beträgt im allgemeinen 50 bis 3000 Upm, vorzugsweise 100 bis 1500 Upm.

Die Kunststoffdispersion weist einen pH-Wert von 6 bis 9 auf. Die Viskosität der Kunststoffdispersion liegt im Bereich von 10 bis 3000 mPa·s, vorzugsweise 25 bis 2500 mPa·s (gemessen bei einer Temperatur von 23°C). Sie eignet sich als Grundlage von Anstrichmitteln, insbesondere auf Alkydharzuntergrund, die Anstrichfilme mit verbesserter Naßhaftung ergeben.

Die Prüfung der Naßhaftung wird wie folgt durchgeführt: Die Kunststoffdispersion wird zu einer Farbe verarbeitet, aus der mit Hilfe eines Rakels auf einem Alkydharzuntergrund ein Anstrich mit einer Schichtdicke von 200 µm (naß) hergestellt wird. Der Anstrich wird 24 Stunden lang bei einer Temperatur von 23°C und einer relativen Luftfeuchtigkeit von 50 % getrocknet und dann auf einer Abriebvorrichtung mit Hilfe einer sich hin und her bewegend, nassen Schweinsborstenbürste gebürstet, wobei der Anstrich durch Zugabe von Wasser feucht gehalten wird. Die Naßhaftung ist als gut zu bezeichnen, wenn der Anstrich nach mindestens 3000 Doppelbürstenstrichen noch unbeschädigt ist.

- Bei der Herstellung von Anstrichmitteln aus den erfindungsgemäßen Kunststoffdispersionen werden die üblichen Zusatzstoffe eingesetzt, nämlich Pigmente und Füllstoffe, Verdickungsmittel, Entschäumer, Verlaufhilfsmittel, 5 Filmbildehilfsmittel und Konservierungsmittel. Als Pigmente und Füllstoffe dienen insbesondere Titandioxid (Rutiltyp), Bariumsulfat, Calciumcarbonat, Calcium-Magnesium-Silicat und Kaolin. Geeignete Verdickungsmittel sind Polyacrylsäure, Acrylsäure/Methacrylsäure-Copolymer, 10 Copolymere aus Maleinsäurealkylhalbester und Alkylvinylether oder Styrol sowie insbesondere Celluloseether wie Hydroxyethylcellulose, Methylhydroxyethylcellulose, Methylhydroxypropylcellulose und Carboxymethylcellulose. Als Entschäumer werden eingesetzt Tributylphosphat und 15 Polysiloxan, und als Verlaufshilfsmittel eignen sich insbesondere Glykol und Propylenglykol-(1,2). Übliche Filmbildehilfsmittel sind Ethylglykol, Butylglykol, Ethylglykolacetat, Butylglykolacetat und Butyldiglykolacetat. Geeignete Konservierungsmittel sind insbesondere 20 Handelsprodukte, die Chloracetamid enthalten oder Formaldehyd abspalten. Die Menge der Zusatzstoffe beträgt insgesamt 2 bis 4 Gewichtsprozent (bezogen auf das Anstrichmittel).
- 25 Die folgenden Beispiele dienen zur näheren Erläuterung der Erfindung. Prozentangaben beziehen sich jeweils auf das Gewicht:

Beispiel 1

3 g eines handelsüblichen Epoxidharzes mit einem Epoxidwert von 0,6 werden in 97 g einer handelsüblichen wäßrigen Dispersion eines Copolymeres aus 30 % n-Butylacrylat und 70 % Styrol, die eine minimale Filmbildetemperatur von 0°C aufweist, eingerührt. Die Rührgeschwindigkeit beträgt dabei 100 Upm und die Temperatur 23°C. Die Dispersion hat einen Feststoffgehalt von 50 %, einen pH-Wert von 8,5 und eine Viskosität von 25 mPa·s.

10

Beispiel 2

1,5 g eines handelsüblichen Epoxidharzes mit einem Epoxidwert von 0,7 werden in 98,5 g einer handelsüblichen wäßrigen Dispersion eines Copolymeres aus 46 % 2-Ethylhexylacrylat und 54 % Styrol, die eine minimale Filmbildetemperatur von 18°C aufweist, eingerührt. Die Rührgeschwindigkeit beträgt dabei 100 Upm und die Temperatur 23°. Die Dispersion hat einen Feststoffgehalt von 50 %, einen pH-Wert von 8 und eine Viskosität von 2000 mPa·s.

20

Beispiel 3

1 g eines handelsüblichen Epoxidharzes mit einem Epoxidwert von 0,6 wird in 99 g einer handelsüblichen wäßrigen Dispersion eines Copolymeres aus 50 % Methylmethacrylat und 50 % n-Butylacrylat, die eine minimale Filmbildetemperatur von 12°C aufweist, eingerührt. Die Rührgeschwindigkeit beträgt dabei 100 Upm und die Temperatur 23 °C. Die Dispersion hat einen Feststoffgehalt von 50 %, einen pH-Wert von 9 und eine Viskosität von 2000 mPa·s.

30

Beispiele 4 bis 6 (Anwendungsbeispiele)

Aus den nach den Beispielen 1 bis 3 erhaltenen Kunststoffdispersionen werden Anstrichfarben hergestellt. Dazu werden jeweils 100 g der Kunststoffdispersion in einem

5 Dissolver mit folgenden Stoffen vermischt:

5,0 g Wasser

5,2 g eines handelsüblichen Netzmittels

(Gemisch aus Natriumpolyphosphat und Natriumpolyacrylat)

10

0,4 g eines handelsüblichen Entschäumers
(Polysiloxan)

36,0 g Titandioxid, Rutiltyp

0,4 g eines handelsüblichen Konservierungsmittels auf Chloracetamid-Basis

15

3,4 g Butyldiglykolacetat

4,7 g Propylenglykol-(1,2)

3,1 g eines handelsüblichen Verdickungsmittels
(Copolymer aus Acrylsäure und Methacrylsäure)

20

1,7 g Natronlauge, 10-%ig

8,6 g eines handelsüblichen Polypropylenwachses
mit einem Schmelzpunkt von 110°C

25 Die jeweils erhaltene Anstrichfarbe wird auf Ihre Naßhaftung geprüft. Die Anstriche auf der Grundlage der nach den Beispielen 1 bis 3 erhaltenen Kunststoffdispersionen sind nach 5000 Doppelbürstenstrichen noch unbeschädigt.

PATENTANSPRÜCHE:

1. Wäßrige Kunststoffdispersion auf Basis eines Polymers mindestens einer olefinisch ungesättigten Verbindung, dadurch gekennzeichnet, daß sie besteht aus
- 5 a) 90 bis 99,8 Gewichtsprozent einer wäßrigen Dispersion eines Polymers mindestens einer olefinisch ungesättigten Verbindung, wobei die Dispersion einen üblichen Emulgator und ein übliches Dispergierhilfsmittel in üblicher Menge enthalten kann und einen Feststoffgehalt von 30 bis 60 Ge-
- 10 wichtsprozent und eine minimale Filmbildetemperatur von Null bis +50°C aufweist, und
- b) 0,2 bis 10 Gewichtsprozent eines Glycidylethers mit einem Epoxidwert von 0,1 bis 0,8.
- 15 2. Kunststoffdispersion nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß das Polymer ein Polymer mindestens eines Alkylesters der Acrylsäure oder Methacrylsäure ist, dessen Alkylrest 1 bis 10 Kohlenstoffatome aufweist.
- 20 3. Kunststoffdispersion nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß das Polymer ein Copolymer aus einem Alkylester der Acrylsäure oder Methacrylsäure, dessen Alkylrest 1 bis 10 Kohlenstoffatome aufweist, und
- 25 einem Comonomer der Formel (1)
- (1)
$$\text{CH}_2=\text{CR}-\text{R}^1$$
- ist, in der R ein Wasserstoffatom oder ein Methylrest ist und R¹ (a) ein Wasserstoffatom, (b) ein Halogenatom, (c) einen Phenylrest, (d) eine Nitrilgruppe, (e) eine Carboxylgruppe oder Sulfogruppe, (f) einen Aminocarbonylrest, (g) einen Alkylcarboxyrest mit 2 bis 12 Kohlenstoffatomen oder (h) einen Alkoxyrest mit 1 bis 4 Kohlenstoffatomen bedeutet.
- 30

4. Kunststoffdispersion nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß der Glycidylether ein Reaktionsprodukt aus Epichlorhydrin und einem aliphatischen Alkohol mit 1, 2, 3 oder 4 Hydroxylgruppen ist.
- 5 5. Kunststoffdispersion nach Anspruch 4, dadurch gekennzeichnet, daß der Alkohol eine Epoxidgruppe aufweist.
6. Verfahren zur Herstellung einer wäßrigen Kunststoffdispersion auf der Basis eines Polymers mindestens einer olefinisch ungesättigten Verbindung, dadurch gekennzeichnet, daß
 - 10 a) 90 bis 99,8 Gewichtsteile einer wäßrigen Dispersion eines Polymers mindestens einer olefinisch ungesättigten Verbindung, wobei die Dispersion einen üblichen Emulgator und ein übliches Dispergierhilfsmittel in üblicher Menge enthalten kann und einen Feststoffgehalt von 30 bis 60 Gewichtsprozent und eine minimale Filmbildetemperatur von Null bis
 - 15 +50°C aufweist, und
 - 20 b) 0,2 bis 10 Gewichtsteile eines Glycidylethers mit einem Epoxidwert von 0,1 bis 0,8 homogen miteinander vermischt werden.
- 25 7. Anstrichmittel auf Basis einer wäßrigen Kunststoffdispersion, dadurch gekennzeichnet, daß die Kunststoffdispersion eine Kunststoffdispersion gemäß Anspruch 1 ist.



Europäisches
Patentamt

EUROPÄISCHER RECHERCHENBERICHT

0069326

EP 82105744.5

EINSCHLÄGIGE DOKUMENTE			KLASSIFIKATION DER ANMELDUNG (Int. Cl. 1)
Kategorie	Kennzeichnung des Dokuments mit Angabe, soweit erforderlich, der maßgeblichen Teile	betrifft Anspruch	
A	<u>DE - A - 2 056 934</u> (ARFA RÖHREN- WERKE AG) + Gesamt, insbesondere Patent- anspruch 1 + --	1, 6, 7	C 09 D 3/727 C 09 D 7/12 C 09 D 5/02
A, D	<u>EP - A1 - O 009 110</u> (BASF AKTIEN- GESELLSCHAFT) + Gesamt, insbesondere Patent- anspruch + --	1-3, 6, 7	
A	<u>AT - B - 294 997</u> (HENKEL & CIE., GMBH) + Gesamt, insbesondere Seite 1, Zeilen 4-6; Patentanspruch 1 + ----	1, 6, 7	RECHERCHIERTE SACHGEBIETE (Int. Cl.) C 09 D
			KATEGORIE DER GENANNTE DOKUMENTE
			X: von besonderer Bedeutung allein betrachtet Y: von besonderer Bedeutung in Verbindung mit einer anderen Veröffentlichung derselben Kategorie A: technologischer Hintergrund O: nichtschrittliche Offenbarung P: Zwischenliteratur T: der Erfindung zugrunde lie- gende Theorien oder Grund- sätze E: älteres Patentedokument, das jedoch erst am oder nach dem Anmeldedatum veröffentlicht worden ist D: in der Anmeldung angeführtes Dokument L: aus andern Gründen ange- führtes Dokument &: Mitglied der gleichen Patent- familie, übereinstimmendes Dokument
X	Der vorliegende Recherchenbericht wurde für alle Patentansprüche erstellt.		
Recherchenort	Abschlußdatum der Recherche	Prüfer	
WIEN	08-10-1982	PAMMINGER	